Über Isomere
des
Brasileïns und Haemateïns
aus der
Benzopyranolreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfasst und der
Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Carl Schmid
aus Ofterdingen.

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1905.

Von der Fakultät angenommen am 7. Juni 1905.

MEINEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Bülow im chem. Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Gerne ergreife ich die Gelegenheit,

Herrn Prof. Dr. C. Bülow

für die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus, dem Vorstande des chem. Institutes für das mir jederzeit entgegengebrachte grosse Wohlwollen aufrichtigen Dank zu sagen.

Einleitung.

In den letzten Jahren ist es *v. Kostanecki* und seinen Schülern gelungen, eine Reihe von Pflanzenfarbstoffen auf synthetischem Wege zu erhalten, nachdem durch vorangegangene umfangreiche Untersuchungen von ihm und anderen Forschern die mutmassliche Konstitution derselben festgestellt worden war.

Diese Farbstoffe finden sich in der Natur zum Teil als Glycoside. Es sind folgende:

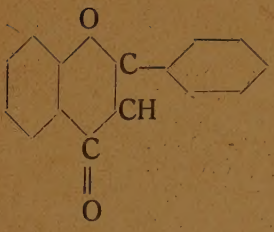
Chrysin[1]), Apigenin[2]), Luteolin[3]), Fisetin[4]), Quercetin[5]), Kämpferol[6]), Galangin[7]), Morin[8]), Rhamnetin[9]).

Sie sind mit Ausnahme des Chrysins und Apigenins Beizenfarbstoffe; von Wichtigkeit sind ihre Zinn-, Thonerde- und Chromlacke.

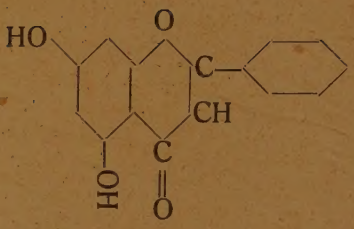
Ihre Muttersubstanz bildet das Flavon[10]) (2, Phenyl — 1,4 benzopyron), das ebenfalls von *v. Kostanecki* synthetisch dargestellt wurde.

---

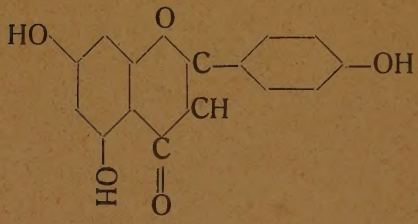
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXII. 2448. 1899.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIII. 1988. 1900.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIII. 3410. 1900.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVII. 784. 1904.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVII. 1402. 1904.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVII. 2096. 1904.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVII. 2803. 1904.
[8]) Journ. Chem. Soc. 67. 649.
[9]) Wiener Monatshefte 12. 172.
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXI. 1757. 1898.



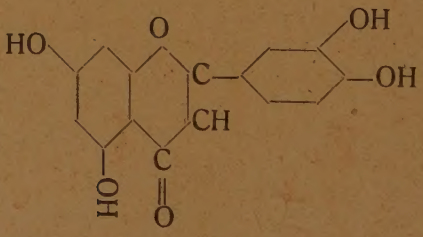
Flavon



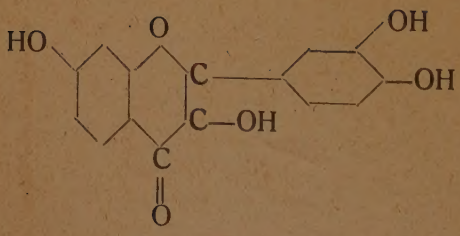
Chrysin



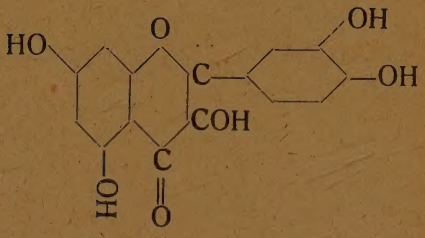
Apigenin



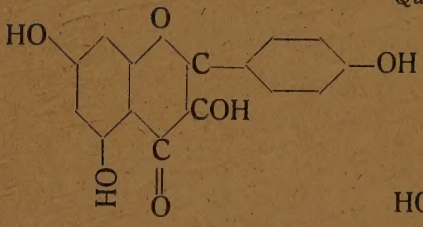
Luteolin



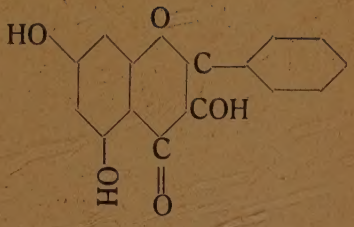
Fisetin



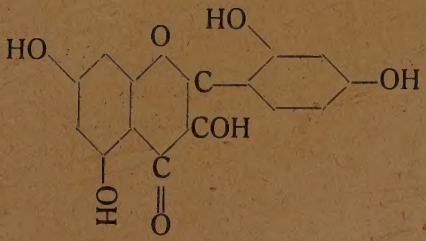
Quercetin



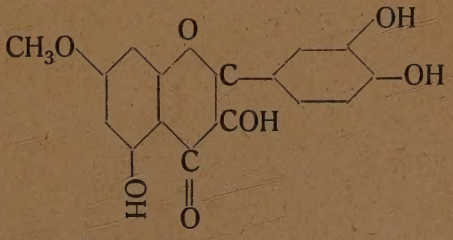
Kämpferol



Galangin



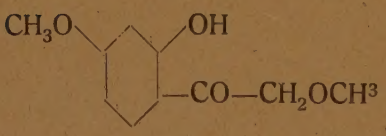
Morin



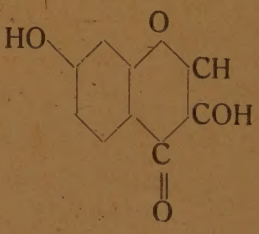
Rhamnetin

Durch die Aufklärung der Flavongruppe wurden wertvolle Einblicke in die Konstitution zweier anderer Pflanzenfarbstoffe, des Brasileïns und Haemateïns, resp. ihrer Leucoverbindungen, des Brasilins und Haematoxylins, gewonnen. Diese stellen das färbende Prinzip des Rot- und Blauholzes dar, deren Extrakte als Beizenfarbstoffe starke Verwendung finden.

Schall und *Dralle*[1]) hatten durch Oxydation einer alkalischen Brasilinlösung ein Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung $C_9 H_6 O_4$ erhalten. Den Dimethyläther desselben gelang nun *Feuerstein* und *v. Kostanecki*[2]) mit Natriumäthylat in Ameisensäure und den *Herzig*schen Fisetoldimethyläther (I) zu spalten; hieraus rückschliessend soll das *Schall-Dralle*sche Oxydationsprodukt folgende Formel (II) haben:



I.



II.

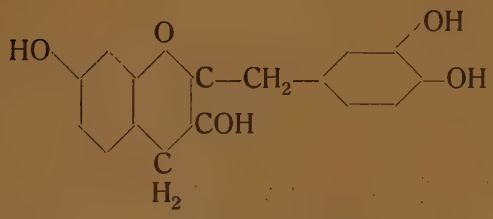
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 3016.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXII. 315. u. 1025.

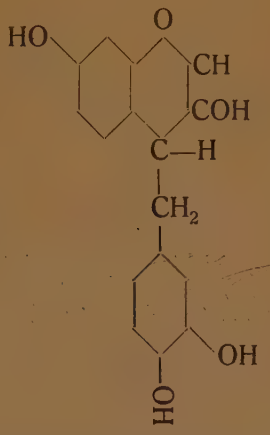
Da überdies *Herzig* den Protocatechusäurerest im Brasilin und Haematoxylin nachgewiesen hatte, so konnte man sich ein Bild von der Konstitution dieser Körper machen.

Dies geschah durch Aufstellung von Konstitutionsformeln, indem man dem Brasilin das Resorcin, dem Haematoxylin das Pyrogallol zu grunde legte.

Für das Brasilin sind folgende Formeln aufgestellt worden:

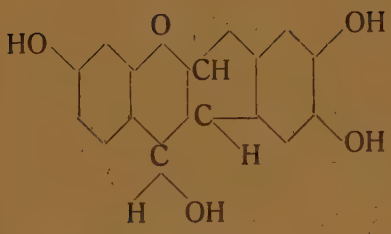


Gilbody und *Perkin*

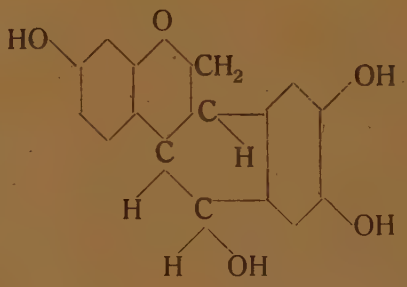


Feuerstein und *Kostanecki*

Nachdem *Perkin* und *Gilbody* jedoch bei der Oxydation der Methyläther des Brasilins und Haematoxylins m-Hemipinsäure erhalten hatten, änderten sie ihre Formel:



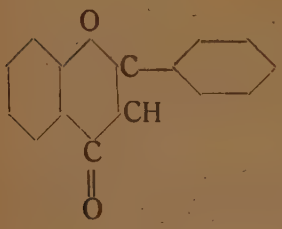
Gilbody und *Perkin*



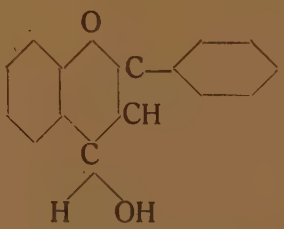
Herzig und *Pollak*

Doch vermag keine dieser Formeln das beobachtete Tatsachenmaterial einwandfrei zu erklären.

Im Jahre 1901 ist es nun *C. Bülow* und *H. Wagner*[1]) gelungen durch Kondensation von 1,3 Diketonen mit mehrwertigen Phenolen zu Körpern zu gelangen, welche als 4-methylsubstituierte Reduktionsprodukte der Flavone anzusehen sind.



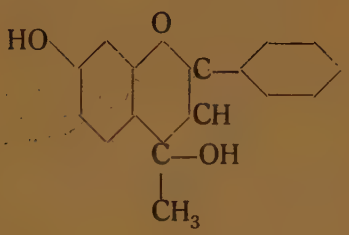
Flavon



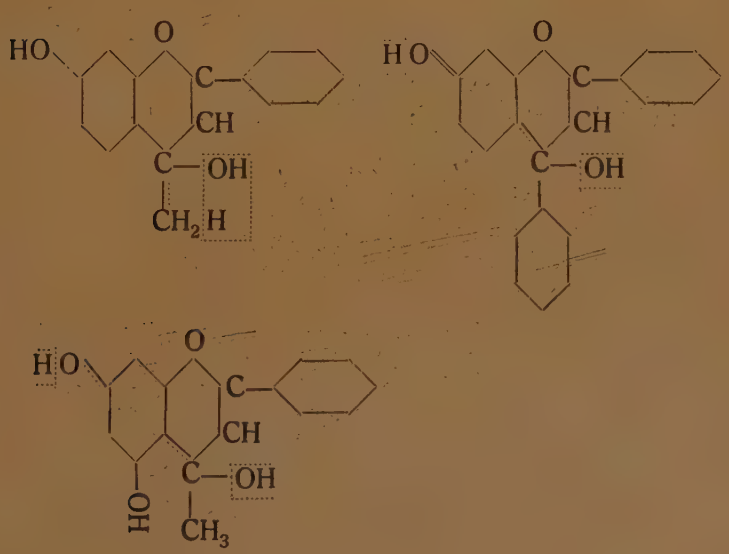
hyp. Flavanol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIV. 1189; 1783. 1901.

2 Phenyl — 4 methyl — 7 Oxy — benzopyranol



Sekundär spalten die 1,4 Benzopyranole 1 Mol. Wasser ab, indem die in 4-Stellung befindliche Hydroxylgruppe entweder mit einem Wasserstoff der Methylgruppe austritt unter Bildung eines Vinylidenrestes, oder indem sie mit der in para-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe unter Bildung einer chinoïden Bindung reagirt. Die erstere Reaktion ist die gewöhnliche, die letztere kann eintreten, wenn an Stelle des Methyls in 4-Stellung ein Phenylrest tritt. Ferner ist sie beobachtet worden bei den Kondensationen mit Phloroglucin und Orcin.



Die so erhaltenen Körper besitzen stark chromogenen Charakter und bilden durch Einführung von auxochromen Hydroxylgruppen gute Beizenfarbstoffe. Sie färben in weit stärkerem Masse und in dunkleren Tönen metallische Beizen an, als die Flavone und zeigen in manigfacher Beziehung Verwandtschaft mit den Farbstoffen des Rot- und Blauholzes.

Es sei mir gestattet, die bisher dargestellten Benzopyranolabkömmlinge kurz zusammenzustellen.

C. Bülow und *H. Wagner*[1]) kondensierten Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin mit
Acetylaceton und Benzoylaceton.

Dieselben[2]) ferner Resorcin + Benzoylbrenztraubensäure.

C. Bülow und *W. v. Sicherer*[3]): Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, o-Oxyhydrochinon
+ Dibenzoylmethan;
Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin
+ Benzoylacetaldehyd.

C. Bülow und *H. Grotowski*[4]): Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, o-Oxyhydrochinon, Orcin
+ Phenylacetylacetophenon.

C. Bülow und *G. Riess*[5]): Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin
+ 3,5 Dimethoxybenzoylacetophenon.

C. Bülow und *Ivo Deiglmayr*[6]): Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, o-Oxyhydrochinon, Orcin
+ Methylacetylaceton;
Resorcin + Äthylacetylaceton.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIV. 1189, 1783. 1901.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVI. 1941—53. 1903.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIV. 2368, 3889, 3916. 1901.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXV. 1519, 1799. 1902.
[5]) G. Riess, Inauguraldissert. Tübingen 1903.
[6]) Ivo Deiglmayr, Inauguraldissert. Tübingen 1903.

C. Bülow und *Berthold Koch*[1]): Resorcin, Phloroglucin + Phtalylbenzoylaceton.

C. Bülow und *C. Sautermeister*[2]): Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, o-Oxyhydrochinon, Orcin + 2,4 Diaethoxybenzoylaceton.

Meine Aufgabe bestand darin, mehrwertige Phenole mit 2, 3, 4, Trimethoxybenzoylaceton zu kondensieren, um durch Entalkylieren der erhaltenen Kondensationsprodukte zu Isomeren des Brasileïns und Haemateïns zu gelangen und deren färberische Eigenschaften zu studieren.

---

[1]) Berthold Koch, Inauguraldissert. Tübingen 1903.
[2]) Constantin Sautermeister, Inauguraldissert. Tübingen 1903

Allgemeiner Teil.

Es hat sich gezeigt, dass 1,3 Diketone sich nur mit solchen Phenolen kondensieren lassen, welche Hydroxylgruppen in Meta-Stellung besitzen. Die Kondensation geht am glattesten vor sich durch Einleiten wasserfreier Salzsäure in die Eisessiglösung der beiden Komponenten.

Als Phenole verwendete ich Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, ferner Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure und Gallussäuremethylester. Bei den letzteren drei Phenolcarbonsäuren konnte ich nach der oben angegebenen Methode keine Kondensation erzielen und fand die schon von *v. Pechmann* bei der Synthese von Oxycumarinen beobachtete Tatsache bestätigt, dass negative Substituenten die Kondensation verhindern.

Auch Veresterung hebt demnach die reaktionshindernde Wirkung der Carboxylgruppe nicht auf.

Als 1,3 Diketon verwendete ich das von *Blumberg* und *v. Kostanecki*[1]) zuerst dargestellte 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton. Nach ihren Angaben soll es bei 65° schmelzen; ich fand den Schmelzpunkt stets niedriger, bei 59—60°.

Sein Kupfersalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, so dass es sich zur Reindarstellung des Diketons nicht eignet.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVI. 2191. 1903.

Beim Einleiten der Salzsäure in den das Phenol und Diketon enthaltenden Eisessig nimmt der letztere bald eine dunkelrote Farbe an. Das Resorcinkondensationsprodukt und das Pyrogallolkondensationsprodukt scheiden sich aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung meist erst nach einigem Stehen in der Kälte krystallinisch ab, während das Phloroglucinkondensationsprodukt schon nach kurzem Einleiten von Salzsäure auszukrystallisieren beginnt. Durch Ätherzusatz wird die Ausscheidung vervollständigt. Sie ist so gut wie quantitativ.

Das Resorcinkondensationsprodukt krystallisiert in tiefgelben, prismatischen Krystallen aus. Beim Absaugen der Mutterlauge und beim Waschen mit Äther ist eine starke Abspaltung von Salzsäure bemerkbar, gleichzeitig werden die Krystalle oberflächlich orangerot. Aus den Chlorbestimmungen erkannte ich, dass der Körper mehr als 1 Mol. Salzsäure addiert hatte, es gelang mir jedoch auf keine Weise denselben zur Analyse zu bringen, ohne dass er zuvor Salzsäure abgespalten hatte. Auch das über konz. Schwefelsäure getrocknete Produkt spaltet immer noch Salzsäure ab, was leicht daran zu erkennen ist, dass das Aufbewahrungsgefäss beim Öffnen raucht.

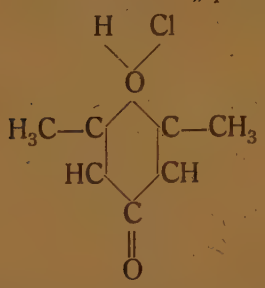
Es geht jedoch aus den Analysen unzweifelhaft hervor, dass die gelben Krystalle mehr als 1 Mol. Salzsäure angelagert haben. Die beste Analyse würde für $1^1/_2$ Mol. Salzsäure stimmen (berechnet 14% Cl; gef. 13,98% Cl). Es muss unentschieden bleiben, ob ihnen $1^1/_2$ oder 2 Mol. zukommt.

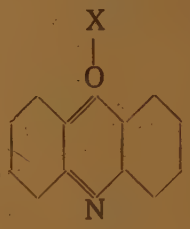
Schon von *Collie* und *Tickle* [1]) ist in derartigen stickstofffreien Verbindungen (Dimethylpyron) ein dem pentavalenten Stickstoff entsprechendes, vierwertiges, salzbildendes Sauerstoffatom angenommen worden; *Kehrmann* [2]) hat

[1]) Journ. Chem. Soc. 75. 710.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXII. 2610. 1899. u. XXXIV. 1623. 1901.

sodann die Existenz „quaternärer“ Azoxoniumsalze nach-





gewiesen und *Baeyer* und *Villinger*[1]) haben umfangreiche Untersuchungen über die Säureadditionsfähigkeit organischer sauerstoffhaltiger Verbindungen angestellt. Die Ergebnisse veranlassten *Baeyer* zu der Annahme, dass aller organisch gebundene Sauerstoff Säuren zu addieren vermöge. In der Folge haben sich eine ganze Reihe von Forschern mit den basischen Eigenschaften des Sauerstoffes beschäftigt u. A. *Bülow*,[2]) der die salzbildenden Eigenschaften der Benzopyranole dem Pyronsauerstoffe zuschreibt.

Sackur[3]) kam schon zu der Ansicht, dass die basische Natur des Sauerstoffes in hohem Masse von der Natur der übrigen im Molekül befindlichen Gruppen abhängig sei.

Auch *Th. Zincke* und *G. Mühlhausen*[4]) kommen in allerneuester Zeit zu folgendem Schluss: „Das Additionsvermögen ist eine Funktion des gesamten Moleküls und nicht einzelner Bestandteile desselben.“

Nimmt man an, dass das erwähnte Benzopyranol $1^1/_2$ Mol. Salzsäure angelagert enthält, so wäre es ein Analogon zu den von *Zincke* und *Mühlhausen* dargestellten Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Additionsprodukten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIV. 2676. 1901. etc.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIV. 3917. 1901.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXV. 1242—1252. 1902.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVIII. 753. 1905.

des p-Dioxydibenzalaceton. Das letztere addiert ebenfalls $1^1/_2$ Mol. Halogenwasserstoff, von dem $^1/_2$ Mol. sehr labil ist, während das verbleibende Mol. relativ fest gebunden ist. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das Benzopyranol.

Noch auf einen Umstand muss ich jedoch hinweisen: das 1 Mol. Salzsäure haltende Benzopyranol ist rot gefärbt, das mehr Salzsäure haltende gelb, während nach der *Baeyer*schen Anschauung über „Halochromie" Vertiefung der Färbung zu erwarten wäre.

Die Kondensationen mit Pyrogallol und Phloroglucin zeigen ähnliche, wenn auch nicht so in die Augen springende Erscheinungen.

Ich habe versucht, vom Resorcinkondensationsprodukt ein Sulfat mit 2 Mol. Schwefelsäure darzustellen, erhielt jedoch stets ein solches mit nur 1 Mol. Dagegen gelang es mir bei der Phloroglucinkondensation 2 Mol. Schwefelsäure zu addieren, doch gestattet dies keinen Rückschluss auf den Resorcinkörper, da der Phloroglucinkondensation chinoïde Natur zukommt.

In wässeriger Lösung sind die Salze aller drei Kondensationen sehr stark dissociiert, ein Säurezusatz drängt die Dissociation zurück, wie am Farbenumschlag leicht zu sehen ist. Sie kann sehr schön durch Ausschütteln der Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff demonstriert werden. Ein Teil der Base löst sich in der Extraktionsflüssigkeit mit der ihr eigenen Farbe.

Die Basen können aus den Salzen durch Natriumacetat vollkommen abgeschieden werden; sie wurden krystallinisch erhalten, besonders die Base der Pyrogallolkondensation zeichnet sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Sie sind sehr oxydabel, in verdünnten Alkalien lösen sie sich mehr oder weniger leicht, die Lösungen

werden rasch missfarben; in Ammoniak sind alle besser löslich. Durch Natriumbisulfit werden ihre Lösungen rasch entfärbt. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich sämtlich ohne Fluorescenz.

Merkwürdigerweise zeigt ein Teil der bis jetzt dargestellten Benzopyranolabkömmlinge Fluorescenz, ein anderer Teil nicht. Irgend welche plausible Gründe vermag ich für diese Erscheinung jedoch nicht anzugeben.

Den Nachweis freier Hydroxylgruppen gelang mir bei der Resorcin- und Pyrogallol-Kondensation durch Acetylierung zu führen.

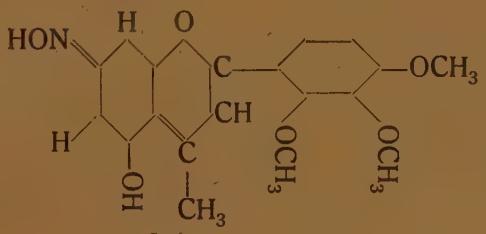
Die Ausbeute ist bei der ersteren noch befriedigend, bei der letzteren jedoch sehr schlecht.

Versuche, krystallisierende Benzoylierungsprodukte zu erhalten, schlugen fehl. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die in Pyridin gelöste Base erhielt ich nur ein schwarzbraunes, amorphes Pulver, aus dem nichts krystallinisches erhalten werden konnte.

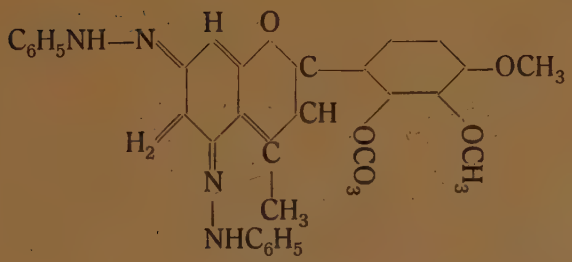
Ebenso negativ war ein Versuch mit p-Nitrobenzoylchlorid. Die Methylierung der freien Hydroxylgruppe der Resorcinkondensation gelang mir ebenfalls nicht, offenbar wegen mangelnder Alkalibeständigkeit. Ich liess Dimethylsulfat auf die mit der berechneten Menge Aetzkali versetzte alkoholische Lösung einwirken.

Von der Phloroglucinkondensation konnte ich auf keine Weise ein Acetylierungsprodukt gewinnen. Es lag daher die Vermutung nahe, dass diesem Körper chinoïde Natur zukomme. Durch Einwirkung von Hydroxylamin, Semicarbazid, Anilin erhielt ich stickstoffhaltige Produkte. Während jedoch die bei der Einwirkung der beiden letzten Reagentien erhaltenen Körper nur einen geringen Stickstoffgehalt aufwiesen ($1^1/_2 - 2\,\%$), lieferte der mit Hydroxylamin erhaltene lange zu hohe Werte, obwohl die Kry-

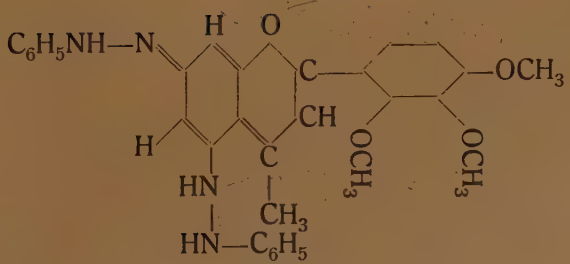
stalle durchaus einheitlich erschienen. Erst nach vielem Umfällen wurde eine brauchbare Stickstoffbestimmung erzielt. Schliesslich war es mir möglich auch ein Phenylhydrazon darzustellen, welches der Analyse zufolge zwei Phenylhydrazinreste enthält. Es zeigt dieselbe Krystallform wie das Oxim und die Annahme ist vielleicht gerechtfertigt, dass das Oxim anfänglich dioximhaltig war. Dem Oxim dürfte die Formel I, dem Phenylhydrazon die Formel II oder III zukommen.



I.



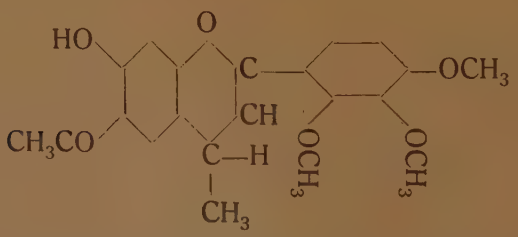
II.



III.

Durch Reduktion lassen sich die Farbbasen in farblose Leucoverbindungen überführen, aus den Anhydro-benzopyranolen entstehen dabei Benzopyrane. Diese scheinen keine Fähigkeit mehr zu besitzen mit Mineralsäuren Salze zu bilden; sie konnten bis jetzt nur in amorphem Zustande erhalten werden. In allen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, sind sie leicht löslich. Sie sind sehr unbeständig und oxydieren sich an der Luft rasch. Etwas beständiger sind ihre Acetylverbindungen.

Bei der Reduktion des Resorcinkörpers in Eisessig mittelst Zinkstaub erhielt ich ein Produkt, das für die Acetylpyranverbindung stimmende Analysen lieferte. Es erwies sich jedoch als in verdünntem Alkali leichtlöslich, weshalb anzunehmen ist, dass die Hydroxylgruppe intakt geblieben ist. Durch Reduktion in mit wenig Wasser versetztem Eisessig konnte ich das gewünschte Pyran, durch Reduktion des mit Essigsäureanhydrid acetylierten Resorcinkörpers ein dem Vorerwähnten isomeres Acetylpyran erhalten. Dasselbe ist in verdünntem Alkali nicht löslich und stellt somit das am Sauerstoff acetylierte, normale Acetylpyran vor. Da die Acetylgruppe relativ leicht in den Resorcinkern eintritt, vermute ich, dass dem zuerst erhaltenen Produkt folgende Konstitution zukommt.

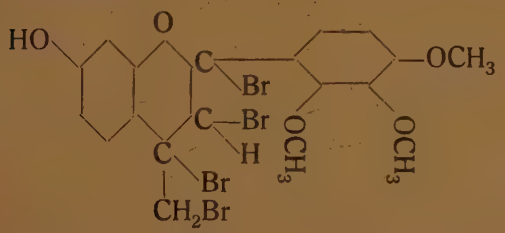


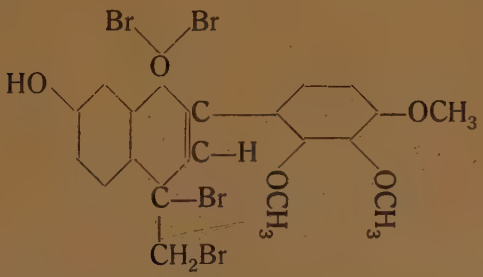
Die Vinylidendoppelbindung gelang mir, — ausser der Wasserstoffanlagerung bei der Reduktion —,

durch Addition von 2 Atomen Brom zu beweisen. Das Additionsprodukt konnte krystallisiert erhalten werden; auch ein bromwasserstoffsaures Salz liess sich davon darstellen. Durch weitere Einwirkung von Brom wurde ein Körper mit 4 Atomen Brom erhalten, welcher sich ebenfalls umkrystallisieren liess.

Ein Versuch, das entsprechende bromwasserstoffsaure Salz darzustellen, misslang, es resultierte das Hydrobromid des Dibromadditionsproduktes.

Für die Konstitution kommen somit folgende 2 Formeln in Betracht:





Sieht man das Tetrabromadditionsprodukt als ein Perbromid (Formel II) an, so wäre zu erwarten, dass es mit Wasser Brom abspaltet. Dies konnte nicht nachgewiesen werden, der Körper ist gegen kaltes Wasser völlig beständig. Mehr als 4 Atome Brom konnten nicht angelagert werden.

Eine Überführung des Resorcinkondensationsproduktes in den entsprechenden Chinolinabkömmling durch Ersatz

des Bindesauerstoffes durch Stickstoff liess sich ebenfalls nicht bewerkstelligen. Ich erhitzte das Benzopyranol mit starkem wässerigem Ammoniak im Einschlussrohr auf 140° längere Zeit. Es resultierte die Benzopyranolbase als braunrote geschmolzene Masse, eine Reaktion war nicht eingetreten. Auch mit konz. alkoholischem Ammoniak war das Ergebnis negativ.

Die Entalkylierung der Kondensationsprodukte erreichte ich durch Erhitzen derselben mit starker Salzsäure im Einschlussrohr. Ich erhielt so die Hydrochloride in schön krystallisiertem Zustande. Sie enthalten 1 Mol. Salzsäure und sind schwer löslich. In verdünnten Alkalien und besonders in Ammoniak lösen sie sich leicht. Die alkalischen Lösungen sind sehr unbeständig, die ammoniakalischen etwas beständiger. Durch Versetzen der heissen ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure werden die Basen in mikrokrystallinischem Zustande gefällt.

Die Base der entalkylierten Pyrogallolkondensation dürfte mit dem von *Nencki* und *Sieber*[1]) aus Gallacetophenon erhaltenen „Gallaceteïn“ identisch sein.

Da von *Bülow* und *Sautermeister* die Identität des 2 (2,4 Dioxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol] mit dem *Nencki*schen Resaceteïn bewiesen ist, war es von vorneherein wahrscheinlich, dass das Gallaceteïn ein 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol] sei.

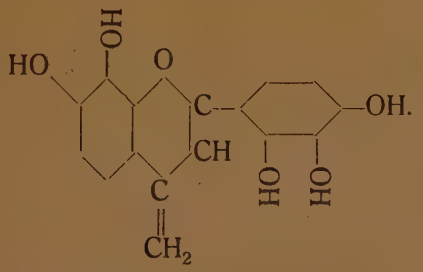
In der Tat zeigt das von mir dargestellte Benzopyranol alle Eigenschaften des Gallaceteïns. Die Beschreibung dieses in der Literatur ist allerdings ziemlich spärlich. *Nencki* und *Sieber* schreiben wörtlich: „Wenn Gallacetophenon mit Chlorzink erhitzt, sich gleich dem Resacetophenon verhält, so wird das entstandene Produkt die Zu-

[1]) Journ. f. pract. Chem. (II) 23. 545. 1881.

sammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$, d. h. die gleiche, wie das Haemateïn haben müssen. In Wirklichkeit entsteht durch Erhitzen von Gallacetophenon mit Chlorzink und Essigsäure ein Farbstoff, der sich mit schön violetter Farbe in Alkalien löst, aber allem Anscheine nach kein Haemateïn ist."

Rasinski[1]) setzte die Untersuchung von *Nencki-Sieber* fort, er schreibt: „Durch Erhitzen von Gallacetophenon mit Chlorzink wurde ein Farbstoff erhalten, der in Säuren mit gelber, in Alkalien mit schön violetter Farbe löslich, jedoch äusserst unbeständig war. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft augenblicklich und wird ähnlich wie Pyrogallol rasch durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydiert."

Ich schreibe dem Gallaceteïn demnach folgende Konstitution zu:



Die färberischen Eigenschaften wurden bei folgenden 3 Körpern festgestellt:

I. der entalkylierten Resorcinkondensation $C_{16}H_{12}O_5$ = 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].

II. der entalkylierten Pyrogallolkondensation $C_{16}H_{12}O_6$ = 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol].

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. (II) 26, 53. 1882.

III. der Pyrogallolkondensation $C_{19}H_{18}O_6$ = 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol).

Dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Höchster Farbwerke, in deren Färbelaboratorium die Untersuchungen ausgeführt wurden, verdanke ich folgende Mitteilung:

Benzopyranolderivat $C_{16}H_{12}O_5 + HCl$.

Der Farbstoff färbt auf Chrombeize mit etwas stumpferer, gelblichbraunerer Farbe als Alizarinrot I W und Alizarinrot P. S. Die Echtheit des erhaltenen Chromlackes ist, was Bluten auf Weiss betrifft, nicht besser als die von Alizarinrot P. S. Auf alaungebeiztem Wollstoff steht die Echtheit des Farbstoffes, der hier noch viel bräunlicher färbt als die Vergleichsfarbstoffe, wesentlich hinter der von Alizarinrot I W und P S, so dass für Alaunbeize der Farbstoff kein Interesse bietet.

Ähnlich verhalten sich die durch saures Auffärben und nachträgliches Entwickeln mit Fluorchrom und Bichromat erhaltenen Färbungen, die ausserdem durch eine infolge ungenügender Fixierung des im sauren Bade schwerlöslichen Farbkörpers hervorgerufene starke Reibunechtheit ungünstig erscheinen.

Für chromgebeizte Baumwolle dürfte das Produkt kein Interesse bieten, da es auf gechromtem und geätztem Baumwollstoff die geätzten Stellen stark einfärbt.

Benzopyranolderivat $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O + HCl$.

Färbt auf chromgebeizter Wolle violetter als Alizarinbraun und zeigt in dieser Färbung eine ebensogute Fixierung wie Alizarinbraun.

Auf Alaunbeize ist die Echtheit geringer, die Blutechtheit deutlich schlechter. Als Chromentwicklungsfarbstoff ist das Produkt aus ähnlichen Gründen wie der vorige Farbstoff ohne Interesse.

Für Baumwolle bietet der Farbstoff ebenfalls keine besonderen Vorteile, da er wie der vorige Farbstoff in chromierten und geätzten Stoffen die geätzten Stellen sehr stark einfärbt.

Benzopyranolderivat $C_{19}\ H_{18}\ O_6 + H\ Cl$.

Auf chromgebeizter Wolle etwas trüber als Coeruleïn S W Teig, zeigt eine nahezu ebenso gute Walk- und Blutechtheit als dieses.

Auf Alaunbeize ist die Echtheit wiederum geringer und sauer aufgefärbt und nachentwickelt ist auch dieser Farbstoff wegen zu schwerer Löslichkeit im sauren Bade und dadurch bedingter Reibunechtheit der Färbung ohne Wert.

Auch dieses Produkt zeigt starkes Einfärben der geätzten Stellen im chromierten Cattun.

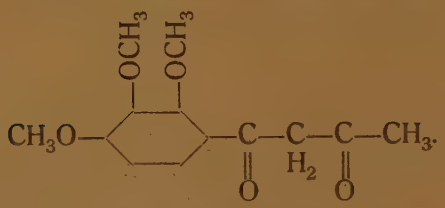
Zusammenfassend lässt sich von diesen drei eingesandten Farbstoffen noch sagen, dass das starke Einfärben der geätzten Stellen in gebeizten baumwollenen Geweben zeigt, dass den Produkten ein stärkerer substantiver Charakter eigen ist, als die gewöhnlichen Beizenfarbstoffe ihn besitzen. Dasselbe zeigt sich auch bei den auf Mordantstreifen erhaltenen Färbungen.

Die Farbstoffe lassen auf diesen Stoffen einen viel weniger ausgeprägten Beizencharakter und keine deutlich hervortretende Affinität zu einer der darauf befindlichen Metallbeizen erkennen und zeigen gleichzeitig ein viel stärkeres Ziehen auf die nicht mit Beizen versehenen Streifen des Stoffes.

Was ihren praktischen Wert betrifft, so ist das Urteil zu fällen, dass sie auf Chrombeize zwar, was Echtheit betrifft, brauchbare Farbtöne liefern; sie bieten bezüglich Nüance jedoch keine Vorteile vor den im Handel befindlichen Farbstoffen und können nur von Interesse sein, wenn sie billiger herzustellen wären, als diese.

Experimenteller Teil.

2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton.



Das 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton wurde nach der von *Blumberg* und *v. Kostanecki*[1]) angegebenen Vorschrift aus Gallacetophenon gewonnen.

Die Methylierung des Gallacetophenons wurde in der Siedehitze mit überschüssigem Dimethylsulfat ausgeführt. Die Ausbeute an reinem, fraktioniertem Gallacetophenontrimethyläther beträgt nur 50 %, da sich die orthoständige Hydroxylgruppe nur schwer methylieren lässt. Zur Verbesserung der Ausbeute säuerte ich die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit an und ätherte nochmals aus.

Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schwarzes Öl, das bald krystallinisch erstarrte und grösstenteils aus dem Dimethyläther des Gallacetophenons besteht. Durch Aufnehmen in etwas mehr als der berechneten Menge 30%iger Kalilauge und nochmaliges Methylieren in der Siedehitze mit überschüssigem Dimethylsulfat konnte der Dimethyläther in Trimethyläther übergeführt werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVI. 2191.

Er wurde nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge durch Ausäthern gewonnen. Auf diese Weise gelang es, die Ausbeute auf 80 % des angewandten Gallacetophenons zu bringen.

Aus dem Gallacetophenontrimethyläther und Essigester gelangt man durch Kondensation mit Natrium zum 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, einen grossen Überschuss von Essigester und Natrium anzuwenden. Ich verfuhr folgendermassen: Eine Lösung von 160 gr Gallacetophenontrimethyläther in 650 gr Essigester und dem gleichen Volumen absoluten Äthers wurde mit 56 gr drahtförmigem Natrium versetzt und am Rückflusskühler stehen gelassen bis die Reaktion nahezu beendet war; dann wurde noch bis zum völligen Verschwinden des Natrium auf dem Wasserbade erwärmt.

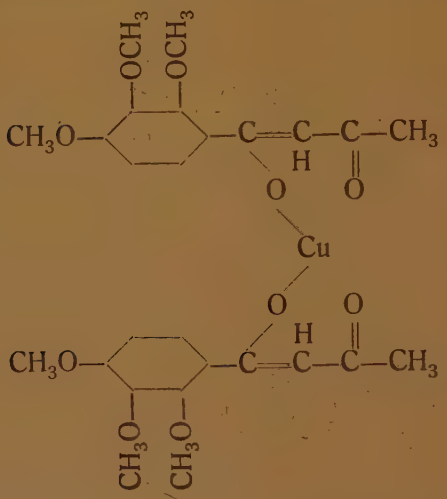
Die Überführung des Natriumsalzes in das Kupfersalz bietet keine Vorteile, da dasselbe in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und beim Waschen daher Verluste eintreten.

Am zweckmässigsten verfährt man folgendermassen: Zu der Kondensation mit Natrium gibt man nach beendigter Reaktion Eiswasser, bis das Natriumsalz gelöst ist und trennt von dem überstehenden Äther, der den überschüssigen Essigester gelöst enthält. Zur wässerigen Lösung gibt man ein wenig Natronlauge und äthert wiederholt aus. Durch Einleiten von Kohlensäure in die eisgekühlte Lösung scheidet sich das Diketon ziemlich rein aus. Nach dem Trocknen auf Thon destilliert man das Diketon zur Entfernung etwa noch anhaftenden Acetessigesters am Vacuum; es siedet unter 20 mm Druck bei 217° unkorr. Das übergehende strohgelbe Öl erstarrt bald zu einem gelblichweissen Krystallkuchen. Für die Weiterverarbeitung ist es rein genug. Ausbeute 125 gr.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weisse rhombische Tafeln von Sm. P 59—60°.

Kupfersalz

des 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton.



Die ätherische Lösung des Diketons wird mit der berechneten Menge Kupferacetatlösung versetzt, wiederholt kräftig durchgeschüttelt und kalt gestellt. Das ausgeschiedene Kupfersalz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so graugrüne, zu Bündeln vereinigte Nädelchen von Sm. P. 150—152°.

Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

0,3059 gr Substanz gaben 0,0423 gr Cu O

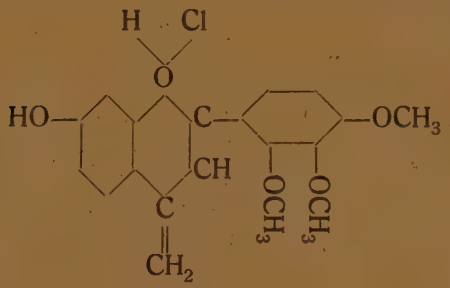
$C_{26}\ H_{30}\ O_{10}\ Cu = 566.$

Ber.: 11,24 % Cu. Gef.: 11,05 % Cu.

Resorcinkondensation.

Hydrochlorid

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydro-methyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].



15 gr 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton und 6,6 gr Resorcin werden unter leichtem Erwärmen in 50 gr Eisessig gelöst. In die noch lauwarme Lösung leitet man trockenes Salzsäuregas ein. Nach einiger Zeit kühlt man erst mit Wasser und später mit Eis. Die erst gelbliche Lösung färbt sich allmählich dunkelrot. Nach 2stündigem Einleiten verschliesst man die gesättigte Lösung und stellt sie über Nacht in den Eisschrank. Sie erstarrt zu einem Brei von nadeligen, sternförmig gruppierten Krystallen von dunkelgelber Farbe. Sie werden abgenutscht und mit Äther gewaschen. Dabei färben sie sich oberflächlich zinnoberrot.

Durch Äther wird aus der Mutterlauge noch eine beträchtliche Menge Hydrochlorid in voluminösen gelben Flocken ausgeschieden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Die verdünnte Lösung ist infolge von hydrolytischer Abspaltung von Salzsäure rot und nähert sich der Farbe der Base. Durch Zusatz von starker Säure wird die Spaltung zurückgedrängt. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit gelber

Farbe ohne Fluorescenz auf; es ist leichtlöslich in Eisessig und Pyridin. Aus der wässerigen Lösung des Salzes ist die Base mit Natriumacetat oder Ammoniak fällbar.

Auch das trockene Salz spaltet fortwährend Salzsäure ab und zwar so stark, dass das Aufbewahrungsgefäss beim Öffnen raucht.

Die bei der Analyse erhaltenen Chlormengen schwanken stark, je nach der Art des Trocknens der Substanz. Sie liegen zwischen 1 und 2 Mol. Chlor. Bei Substanz I wurde der anhaftende Äther durch einen Strom getrockneten Wasserstoffs entfernt. Subst. II wurde im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet; Subst. III auf Thon zirka 2 Stunden an der Luft liegen gelassen; Subst. IV lag einen Tag auf Thon an der Luft. Subst. I und II war noch orangegelb, III und IV schon rot gefärbt.

Durch Umkrystallisieren aus mit einigen Tropfen starker Salzsäure versetztem Alkohol erhält man derbe orangerote Krystalle mit 1 Mol. Salzsäure. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz langsam dunkel und schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung.

Gefunden:

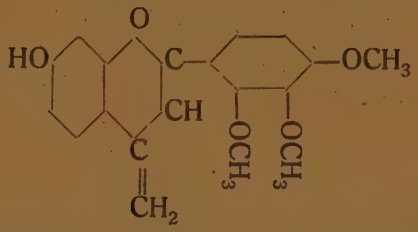
I. 0,3241 gr Subst. ergaben 0,1832 gr Ag Cl = 13,98 % Cl.
II. 0,2643 gr „ „ 0,1456 gr Ag Cl = 13,62 % Cl.
III. 0,4897 gr „ „ 0,2580 gr Ag Cl = 13,02 % Cl.
IV. 0,1930 gr „ „ 0,0911 gr Ag Cl = 11,67 % Cl.
V. 0,2758 gr „ „ 0,1098 gr Ag Cl = 9,84 % Cl.

Berechnet für:

$C_{19} H_{18} O_5 + H Cl = 362,5 = 9,79\ \%$ Cl.
$C_{19} H_{18} O_5 + 1^1/_2 H Cl = 380,7 = 14,0\ \%$ Cl.
$C_{19} H_{18} O_5 + 2 H Cl = 399,0 = 17,8\ \%$ Cl.

Base

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl)
— 4 Anhydromethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].



Die Farbstoffbase erhält man am einfachsten, indem man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak in geringem Überschuss versetzt. Die Base scheidet sich allmählich in leuchtendroten mikrokrystallinischen Flocken aus. Um den schädlichen Einfluss des Ammoniak auf die Base zu vermeiden, wurde der Überschuss durch Essigsäure neutralisiert.

Bei einem Versuche die Base aus einer lauwarmen verdünnt alkoholischen Lösung durch Natriumacetat auszufällen, erhielt ich eine grösstenteils geschmolzene Ausscheidung, welche auf Thon abgedrückt und gepulvert ein braunes Pulver lieferte. Durch Auskochen desselben mit Benzol und Zusatz von leichtsiedendem Ligroïn wurde die Base als braunrotes amorphes Pulver erhalten.

Beim Fällen der Base aus verdünnter wässeriger Lösung des Chlorids mit Natriumacetat erhält man sie ebenfalls mehr braunrot.

Die durch Ammoniak gefällte Base dunkelt übrigens schon beim Trocknen ebenfalls ein wenig. Bei längerer Aufbewahrung im Exsikkator wird sie immer mehr braun, offenbar durch Oxydation; dabei sinkt der Kohlenstoffgehalt um mehrere Prozente. Wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Pyridin.

Konz. Schwefelsäure löst sie ohne Fluorescenz. Auch in Alkali löst sie sich bei gelindem Erwärmen mit roter Farbe. In verdünntem Ammoniak ist sie wenig mit gelber Farbe löslich, die Lösung färbt sich bald dunkel.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt sie bei 95° ein wenig zusammenzusintern und färbt sich dann allmählich dunkler; bei 105—110° schmilzt sie zu einer zähen Masse, welche erkaltet dunkelgrün gefärbt ist und Metallglanz besitzt:

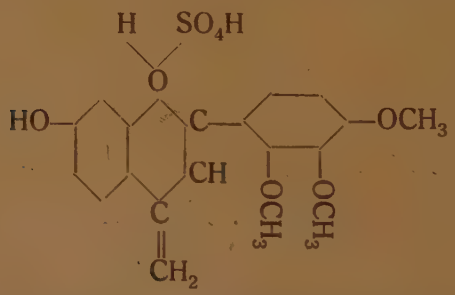
0,1321 gr Subst. gaben 0,0673 gr H_2O und 0,3369 gr CO_2.

$C_{19}\ H_{18}\ O_5 = 326.$

Ber.: C = 69,93 %. Gef.: C = 69,55 %.
H = 5,52 %. H = 5,7 %.

Sulfat

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].



Das Hydrochlorid wird zweimal aus 10 % konzentrierter Schwefelsäure enthaltendem Alkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen.

Seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte, orangegelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Die wässerige und alkoholische Lösung ist orangerot gefärbt infolge von Hydrolyse, doch nicht so stark wie die des Hydrochlorids. Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbt

sich die Substanz bei 200° dunkler und schmilzt bei 203° unter Zersetzung zu einer stahlblauen Flüssigkeit.

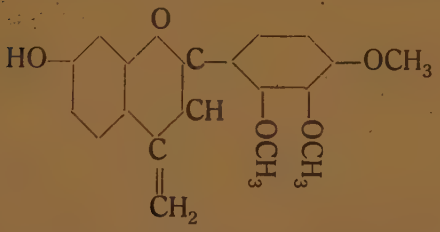
0,2670 gr Subst. gaben 0,1462 gr $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_5 + H_2SO_4 = 424$.

Ber.: 23,11 % H_2SO_4. Gef.: 23,01 % H_2SO_4.

Pikrat

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydro-methyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].



$+ C_6H_3N_3O_7$.

0,5 gr des Hydrochlorids werden in zirka 1 Liter kochend heissen Wassers gelöst und hiezu eine ebenfalls siedend heisse Lösung von 1 gr Pikrinsäure in 100 cm^3 verdünntem Alkohol zugesetzt. Das Pikrat fällt sofort in gelben Flocken aus, die aus feinen Nädelchen bestehen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vaccum über Schwefelsäure getrocknet. Das Pikrat ist wenig löslich in Wasser, kaum in Äther, schwerlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heissem Alkohol und Eisessig, woraus es umkrystallisiert werden kann. Aus sehr verdünnten Lösungen gefällt ist es sofort analysenrein.

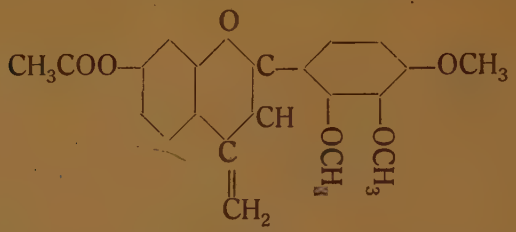
Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt es sich von 100° ab dunkler, bei 200° ist es schwarz und schmilzt bei 212° unter lebhafter Zersetzung.

0,1833 gr Subst. gaben 12,6 cm^3 trockenen Stickstoff bei 24° und 741 mm Druck.

$C_{25}H_{21}O_{12}N_3 = 555$.

Ber.: 7,56 % N. Gef.: 7,67 % N.

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7 Acetoxy — [1,4 Benzopyranol].



2 gr der getrockneten Base werden in 10 gr Essigsäureanhydrid gelöst und $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich rote grünschillernde Krystalle ab.

Zur Vermehrung derselben stellt man noch einige Zeit auf Eis. Das gesammelte Acetylierungsprodukt wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch Zusatz von Äther zur Mutterlauge kann die Ausbeute nur wenig vermehrt werden. Wasserzusatz liefert eine braune harzige Schmiere.

Man erhält granatrote, metallisch glänzende, rhombische Blättchen bis Nadeln; sie sind kaum löslich in Alkohol, Äther, Ligroïn, leicht dagegen in heissem Benzol und Pyridin, schwieriger in Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel können sie umkrystallisiert werden.

Das Acetylierungsprodukt kann auch direkt aus dem Hydrochlorid durch Zusatz von Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid gewonnen werden.

Die Ausbeute beträgt zirka 30 % der angewandten Base. Die Substanz schmilzt bei 245—247 °.

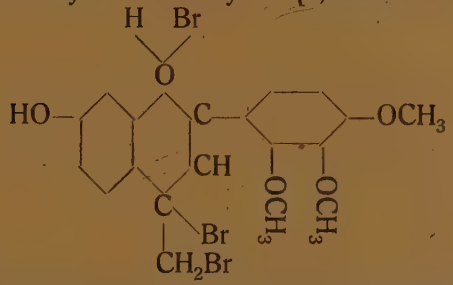
0,1569 gr lieferten 0,0794 gr H_2O und 0,3922 gr CO_2.

$C_{21}\ H_{20}\ O_6 = 368.$

Ber.: C = 68,48 %. Gef.: C = 68,18 %.
H = 5,45 %. H = 5,66 %.

Hydrobromid

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Brom-Brommethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyran].



1,8 gr des salzsauren Kondensationsproduktes wurde in 30 cm³ Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst. Zur wiedererkalteten Lösung setzte ich 5 cm³ 2n Bromlösung in Eisessig (entsprechend 0,8 gr Br oder 2 Atomen für 1 Mol. salzsauren Salzes).

Es entstand ein leuchtendroter Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde.

Da die Möglichkeit vorlag, dass der Niederschlag das salzsaure Salz des Bromadditionsproduktes vorstelle, krystallisierte ich ihn aus Eisessig, dem $^1/_3$ 25%ige Bromwasserstoffsäure zugesetzt war, um.

Ich erhielt granatrote, prismatische Krystalle, die in kaltem Weingeist wenig löslich sind.

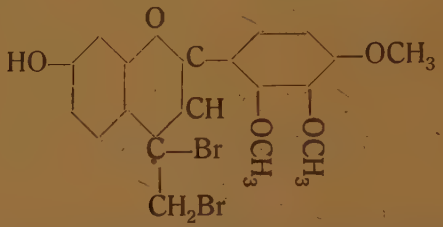
Kocht man die Substanz mit Weingeist, so entsteht eine blaugrüne Lösung, indem sich offenbar der Bromkörper zersetzt; beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt nichts krystallinisches. Bei 270° ist der Körper noch nicht geschmolzen, er erscheint schwarz, hat jedoch seine Krystallform nicht verändert, doch sind die Krystalle nicht mehr durchscheinend.

0,1933 gr Subst. gaben 0,1876 gr Ag Br.

$C_{19}\ H_{18}\ O_5\ Br_2 + HBr = 567.$

Ber.: 42,3% Br. Gef.: 41,3% Br.

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Brom-Brommethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyran].



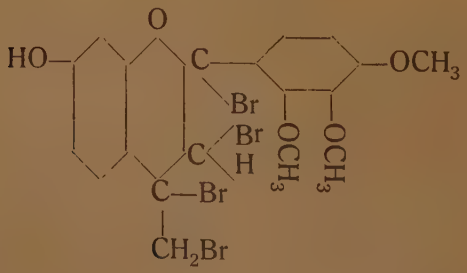
1,8 gr des salzsauren Salzes der Kondensation werden in 30 cm^3 Eisessig gelöst und mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wird abfiltriert und zur Lösung 5 cm^3 Bromlösung enthaltend 0,8 gr Br zugesetzt. Der Niederschlag wird mit Äther gewaschen; er bildet ein rotes mikrokrystallinisches Pulver. Durch Kochen mit Alkohol entsteht eine olivgrüne Lösung. Auch bei einigem Kochen mit Eisessig scheint Zersetzung einzutreten. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man hellbraune mikrokrystallinische, etwas grünstichige Nädelchen. Sie schmelzen bei 215° unter Zersetzung.

0,2111 gr Subst. gaben 0,1662 gr Ag Br.

$C_{19}\ H_{18}\ O_5\ Br_2 = 486.$

Ber.: 32,93% Br. Gef.: 33,5% Br.

2 Brom — (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 3 Brom — 4 Brom — Brommethyl — 7 Oxy — Benzodihydropyran.



1,8 gr des salzsauren Kondensationsproduktes werden in 30 cm^3 Eisessig gelöst, mit Natriumacetat versetzt und vom ausgeschiedenen Na Cl abfiltriert.

Zu dieser Lösung setzt man 10 cm^3 Bromlösung enthaltend 1,6 gr Br. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei; nach einiger Zeit wird der Niederschlag dichter; er wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, in dem er ziemlich schwer löslich ist, erhält man dunkelrote prismatische Krystalle, schwerlöslich in Chloroform, leichter in kochendem Alkohol; die Lösung geht jedoch bald von rot in blau über. In Benzol, Ligroïn, Äther sind sie unlöslich. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen ist der Körper bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,2094 gr Subst. gaben 0,2374 gr Ag Br.

$C_{19}\ H_{18}\ O_5\ Br_4 = 646.$

Ber.: 49,5 % Br. Gef.: 48,25 % Br.

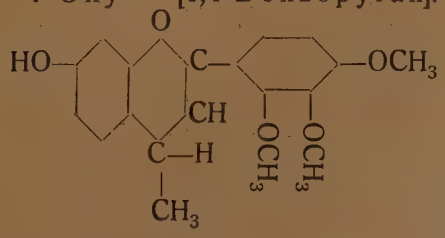
Ein Versuch, von diesem Bromkörper ein bromwasserstoffsaures Salz durch Umkrystallisieren aus Bromwasserstoff haltendem Eisessig darzustellen misslang. Ich erhielt vielmehr Krystalle, die nur 3 Atome Brom enthielten und nach Aussehen und Eigenschaften das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromadditionsproduktes darstellten.

0,2241 gr gaben 0,2296 gr Ag Br = 43,6 % Br.

Ber. für: $C_{19}\ H_{18}\ O_5\ Br_2 + HBr = 567 = 42,33\ \%$ Br.

„ „ $C_{19}\ H_{18}\ O_5\ Br_4 = 727 = 55,0\ \%$ Br.

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Methyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyran].



2 gr des salzsauren Salzes werden in 30 cm^3 Eisessig und 5 cm^3 Wasser gelöst, überschüssiges Natriumacetat zugesetzt und unter wiederholter Zugabe von kleinen Mengen Zinkstaub solange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Lösung nur noch gelb gefärbt ist. Sodann filtriert man die essigsaure Lösung in viel Wasser ein, dem man zuvor einige Tropfen schweflige Säure zusetzt. Der voluminöse amorphe Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anfänglich ist er fast weiss, wird jedoch rasch gelb. Er ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, konnte jedoch nicht krystallinisch erhalten werden. Auch in verdünnter Natronlauge löst er sich leicht und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Zur weiteren Reinigung wird er in Benzol gelöst, worin der bereits gelb gewordene Anteil schwer löslich ist, und mit Ligroïn gefällt.

Sm. P. 150—160 °.

0,1216 gr Subst. gaben 0,0673 H_2O und 0,3139 gr CO_2.

$C_{19}\ H_{20}\ O_5 = 328.$

Ber.: C = 69,51 %. Gef.: 70,4 % C.
H = 6,1 %. 6,17 % H.

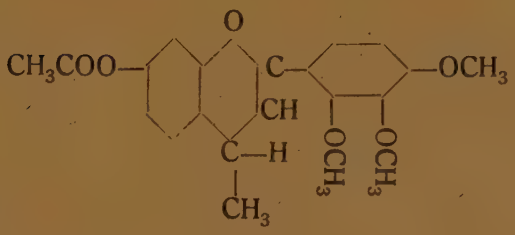
Ohne Wasserzusatz zum Eisessig bei sonst gleicher Arbeitsweise erhielt ich ein Reduktionsprodukt, welches auf die Acetylverbindung stimmende Analysen lieferte. Es war jedoch in verdünntem Alkali leicht löslich, was aufdas Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe hinweist. (Konf. Allgem. Teil.)

Im Röhrchen erhitzt verändert es sich bei 135 ° und schmilzt bei 155 °.

0,1621 gr lieferten 0,0927 gr H_2O und 0,4032 gr CO_2.
0,1338 gr „ 0,0755 gr H_2O und 0,3327 gr CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}\ H_{22}\ O_6 = 370.$	C = 67,84 %; H = 6,39 %.
C = 68,1 %; H = 5,95 %.	C = 67,82 %; H = 5,89 %.

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Methyl — 7 Acetoxy — [1,4 Benzopyran].



3 gr des salzsauren Salzes werden unter Zusatz von Natriumacetat mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, dann gibt man 25 cm^3 Eisessig und wiederholt kleine Mengen Zinkstaub zu, bis die Lösung gelb geworden ist. Man filtriert in viel Wasser ein, dem etwas SO_2 zugesetzt wurde, nutscht ab und trocknet. Zur Reinigung löst man in Benzol und fällt mit Ligroïn. Man erhält ein grünlich-gelbliches amorphes Pulver, leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol, beim Erkalten scheidet es sich aus letzterem feinpulverig aus. In verdünnten Alkalien ist es unlöslich. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es zwischen 230—235° zu einer zähflüssigen schwarzen Masse.

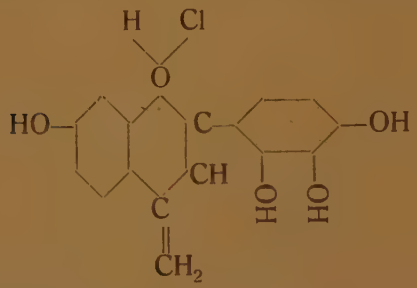
0,1678 gr Subst. gaben 0,0875 gr H_2O und 0,4161 gr CO_2.

$C_{21}\ H_{22}\ O_6 = 370.$

Ber.: C = 68,1 %. Gef.: C = 67,63 %.
H = 5,95 %. H = 5,81 %.

Hydrochlorid

des 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 Anhydro-methyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].



Zur Entalkylierung erhitzt man 5 gr des salzsauren Kondensationsproduktes in einem Bombenrohr mit etwa 40 cm^3 konz. Salzsäure einen halben Tag auf 150—180 °. Nach dem Erkalten öffnet man und lässt den grössten Teil des entstandenen Methylchlorids entweichen. Sodann schmilzt man wieder zu und erhitzt zur Beendigung der Reaktion die Röhre nochmals einen halben Tag auf die angegebene Temperatur. Auf diese Weise erhält man den gesamten Röhreninhalt in kleinen roten, etwas blauschillernden Blättchen. Die von der überschüssigen Salzsäure getrennten Krystalle werden erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind ziemlich beständig. In Wasser und Alkohol lösen sie sich sehr wenig, leicht und vollständig dagegen in wässerigem Ammoniak mit dunkelroter Farbe. Durch Zusatz von Essigsäure wird aus der ammoniakalischen Lösung die freie Base in rotbraunen, schwer absaugbaren Flocken gefällt.

Das Hydrochlorid zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen von 200 ° an langsam, bei 270 ° bleibt ein dunkelgrüner, metallisch glänzender krystallinischer Körper.

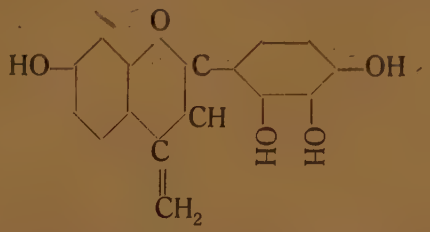
0,1838 gr Subst. gaben 0,0822 gr Ag Cl.

$C_{16}\ H_{12}\ O_5 + H\ Cl = 320{,}5.$

Ber.: Cl = 11,07 %. Gef.: Cl = 11,06 %.

Base

des 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7 Oxy — [1,4 Benzopyranol].



Das entalkylierte Chlorid wird in verdünntem Ammoniak gelöst und zur kochend heissen stark verdünnten Lösung heisse Essigsäure in geringem Überschuss zugesetzt. Die Base scheidet sich rasch in feinen, braunen Nadeln ab.

Sie ist wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

An der Luft färbt sie sich bald dunkelbraun und verhält sich ähnlich wie die nicht entalkylierte Base. In Ammoniak löst sie sich mit prächtiger dunkelroter Farbe; auch in Kali- oder Natronlauge ist sie mit braunroter Farbe löslich und durch Kohlensäure fällbar. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, ohne Fluorescenz.

Im Röhrchen erhitzt, ist nur geringe Zersetzung bemerkbar, bei 270° ist die Substanz noch nicht geschmolzen.

0,1595 gr Subst. gaben 0,0644 gr H_2O und 0,3915 gr CO_2.

$C_{16}\ H_{12}\ O_5 = 285.$

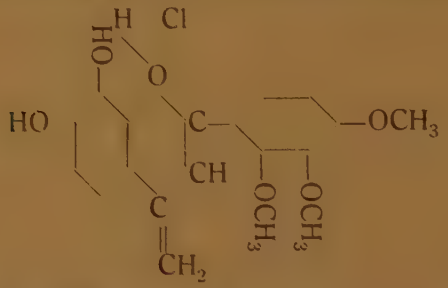
Ber.: C = 67,36 %. Gef.: C = 66,95 %.

H = 4,21 %. H = 4,51 %.

Pyrogallolkondensation.

Hydrochlorid

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol].

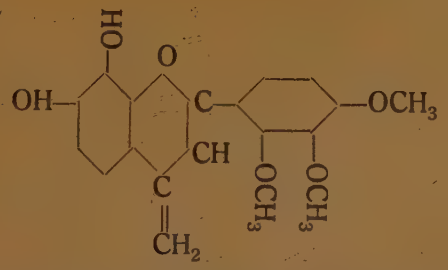


12,6 gr Pyrogallol und 25,2 gr 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton werden unter gelindem Erwärmen in 100 cm ^{3} Eisessig gelöst und durch die noch warme Flüssigkeit ein Strom trockenen Salzsäuregases geleitet. Sie färbt sich schon nach kurzer Zeit dunkelrotbraun, worauf man mit Eis kühlt und mit Salzsäure sättigt. Die das Reaktionsprodukt enthaltende Flüssigkeit stellt man über Nacht in Eis; sie erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, welchen man mit dem gleichen Volumen Äther durchrührt, um die Krystallausscheidung zu vervollständigen. Sodann nutscht man ab und wäscht mit Äther. Das Kondensationsprodukt ist dunkelrot, spaltet Salzsäure ab und zeigt dieselben Erscheinungen wie die Resorcinkondensation. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das reine Chlorid mit 1 Mol. Salzsäure erhält man durch Umkrystallisieren aus wenig salzsäurehaltigem Alkohol in prächtigen, granatroten prismatischen Krystallen. Sie sind leicht löslich in Wasser unter Dissociationserscheinung, ferner in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, auch in Pyridin mit schön violettblauer Farbe, wenig in

Base

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl)
— 4 anhydromethyl — 7,8 dioxy — [1,4 benzopyranol].



2 gr des salzsauren Salzes löst man in zirka 1 Ltr. kochend heissen Wassers und setzt hiezu heisse Natriumacetatlösung im Überschuss. Die Base scheidet sich nach Kurzem in feinen violettschwarzen Nädelchen ab. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sie lässt sich aus Alkohnl umkrystallisieren; man erhält sie so in blauschwarzen zu Büscheln vereinigten Nädelchen. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, leichter in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe, leichtlöslich in Eisessig mit braunroter Farbe. Gegen verdünnte Alkalien und Ammoniak verhält sie sich wie das salzsaure Salz.

In Eisessiglösung mit Zinkstaub gekocht wird sie leicht reduziert; durch Wasserzusatz fällt das Reductionsprodukt in weissen, amorphen Flocken aus, welche sich rasch hellgrün färben.

Sm. P. 183—185°.

0,1183 gr Subst. gaben 0,058 gr H_2O und 0,2875 gr Co_2.

$C_{19}H_{18}O_6 = 342.$

Ber.: C = 66,66 %. Gef.: C = 66,29 %.
H = 5,3 %. H = 5,46 %.

Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. In verdünnter Natronlauge löst sich das salzsaure Salz mit blauer Farbe, die Lösung ist sehr unbeständig und wird rasch missfarben. Ähnlich verhält es sich gegen Ammoniak. Konz. Schwefelsäure löst es ohne Fluorescenz.

Im Röhrchen erhitzt schmilzt es bei 200—202° unter Zersetzung.

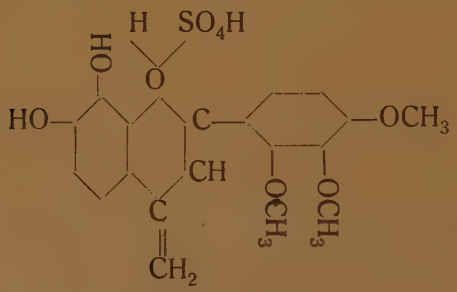
0,2043 gr Subst. lieferten 0,0790 gr Ag Cl.

$C_{19}\ H_{18}\ O_6 + H\,Cl = 378{,}5.$

Ber.: 9,36 % Cl. Gef.: 9,56 % Cl.

Sulfat

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl)
— 4 anhydromethyl — 7,8 dioxy — [1,4 benzopyranol].



Durch wiederholtes Umkrystallisieren des salzsauren Salzes aus 10% konz. Schwefelsäure haltendem Alkohol erhält man das Sulfat in leuchtendroten zu Igeln vereinigten feinen Nadeln.

Zur Entfernung anhaftender Schwefelsäure werden sie mit Äther gewaschen. Das Sulfat ist sehr leichtlöslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Eisessig, wenig in Chloroform, nicht in Äther und Benzol. In seinen übrigen Eigenschaften schliesst es sich dem Chlorid an.

Im Röhrchen erhitzt erweicht es bei 115° und schmilzt unter Zersetzung bei 124°.

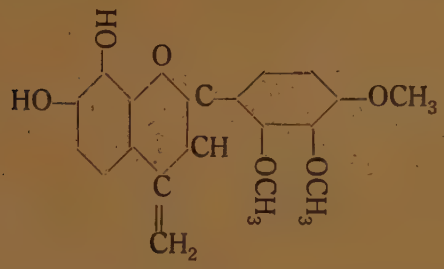
0,6074 gr Subst. gaben 0,3267 gr $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_6 + H_2SO_4 = 440.$

Ber.: 22,27 % H_2SO_4. Gef.: 22,59 % H_2SO_4.

Pikrat

des 2 (2, 3 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol].



$+ C_6H_3N_3O_7$

1 gr des salzsauren Salzes wird in zirka 100 cm^3 Alkohol gelöst und zur kochend heissen Lösung eine ebenfalls heisse Lösung von 1 gr Pikrinsäure in 50 cm^3 Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in zu Büscheln vereinigten zinnoberroten Nadeln ab. Dieselben werden mit pikrinsäurehaltigem Äther gewaschen und sind analysenrein.

Das Pikrat ist kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Eisessig, Chloroform, kaum in Benzol, unlöslich in Äther. In Pyridin löst es sich leicht mit braunroter Farbe.

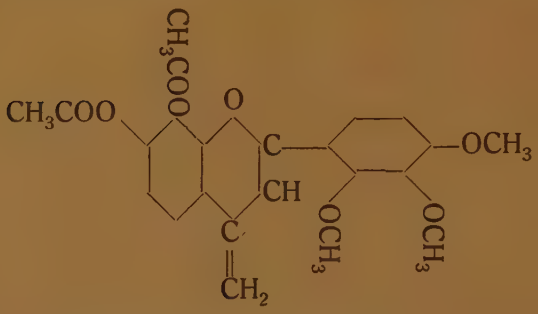
Bei 215° schmilzt es unter Zersetzung.

0,1797 gr Subst. gaben 11,5 cm^3 trockenen Stickstoff bei 16° C und 739 mm Druck.

$C_{25}\ H_{21}\ N_3\ O_{13} = 571.$

Ber.: 7,36 % N. Gef.: 7,35 % N.

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) 4 Anhydromethyl — 7,8 Diacetoxy — [1,4 Benzopyranol].



3 gr des salzsauren Salzes werden mit 25 cm³ Essigsäureanhydrid und einem geringen Überschuss von entwässertem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit nimmt eine schmutzigbraune Farbe an. Man filtriert vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und stellt mehrere Tage kalt. Es scheidet sich eine geringe Menge Krystalle ab, welche mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

Durch Zusatz von Alkohol oder Äther zur Mutterlauge kann die Ausbeute nicht verbessert werden.

Das Diacetat ist nur wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; es kann aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert werden.

Die Ausbeute betrug nur 0,1 gr. (Man erhält es so in feinen eosinfarbenen Nädelchen.) Das aus Benzol umkrystallisierte Produkt wurde einen Tag im Vacuum über Paraffin getrocknet.

Der Verbrennung nach scheint es etwas Benzol enthalten zu haben.

Es beginnt bei 240° sich zu zersetzen und schmilzt bei 265°.

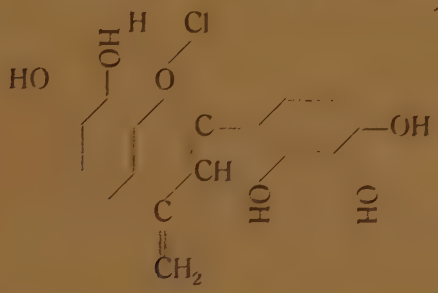
0,0756 gr Subst. lieferten 0,0371 gr H_2O und 0,1822 gr CO_2.

$C_{23}\ H_{22}\ O_8 = 426.$

Ber.: C = 64,8 %. Gef.: C = 65,7 %.
H = 5,17 %. H = 5,46 %.

Hydrochlorid

des 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol].



5 gr des salzsauren Kondensationsproduktes werden mit 40 cm^3 konz. Salzsäure im Einschlussrohr einen Tag auf 150—180° erhitzt. Man erhält das salzsaure Salz des entalkylierten Produktes in schönen braunen, schief abgeschnittenen Nadeln mit etwas grünlichem Oberflächenschimmer.

Es wird mit salzsaurem Alkohol und Äther gewaschen. Es ist selbst in heissem Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich. Pyridin löst es leichter mit braunroter Farbe. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit violettroter Farbe, welche noch in sehr starker Verdünnung schön himbeerrot ist. Ammoniak löst ebenfalls mit himbeerroter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit reingelber Farbe auf. Im Röhrchen erhitzt schmilzt es bei 280° nach vorausgegangener starker Zersetzung.

Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,1620 gr Subst. lieferten 0,0642 gr H_2O und 0,3207 gr CO_2.

0,3510 gr „ „ 0,149 gr Ag Cl.

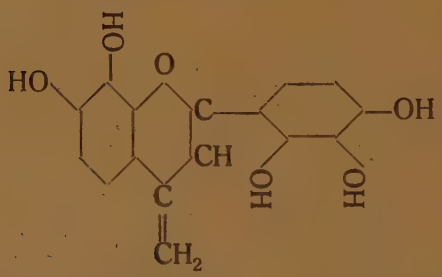
$$C_{16} H_{12} O_6 + H_2O + H Cl = 354{,}5.$$

Ber.: C = 54,16 %.	Gef.: C = 53,99 %.
H = 4,23 %.	H = 4,41 %.
Cl = 10,0 %.	Cl = 10,4 %.

Base

2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) 4 Anhydromethyl — 7,8 Dioxy — [1,4 Benzopyranol].

Gallacetein Nencki.



1 gr des salzsauren Salzes wird in Ammoniak gelöst und mit zirka 200 cm^3 kochend Wasser verdünnt. Zur heissen Lösung gibt man heisse verdünnte Essigsäure im Überschuss. Die Base scheidet sich rasch in feinen Nädelchen aus. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach zweitägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure enthält die Base noch 1 Mol. Krystallwasser. Braune, mikroskopisch kleine Nädelchen, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Pyridin, nicht in Chloroform, Benzol und Äther. Alkalien und Ammoniak lösen den Körper mit violettroter Farbe; die alkalische Lösung ist sehr unbeständig.

Beim Erhitzen im Röhrchen erweicht er bei etwa 210°; bei höherem Erhitzen zersetzt er sich langsam.

0,1551 gr Subst. lieferten 0,0592 gr H_2O und 0,3465 gr CO_2.

$C_{16}\ H_{12}\ O_6 + H_2O = 318.$

Ber.: C = 60,37 %. Gef.: C = 60,9 %.
H = 4,4 %. H = 4,25 %.

Bei längerem Liegen im Vacuumexsikkator verliert er einen Teil seines Krystallwassers.

Ich versuchte ihn daher durch mehrstündiges Trocknen bei 120° wasserfrei zu erhalten; dabei oxydierte er sich aber offenbar sehr stark: der Gehalt an Kohlenstoff ging auf 59 %, der an Wasserstoff auf 3,5 % zurück.

Ein im Wasserstoffstrom nachgetrocknetes Präparat gab ebenfalls zu niedrige Kohlenstoffwerte.

0,1534 gr lieferten 0,0591 gr H_2O und 0,3530 gr CO_2.

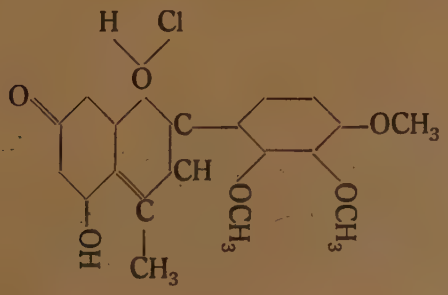
$C_{16}\ H_{12}\ O_6 = 300.$

Ber.: C = 64,0 %. Gef.: C = 62,8 %.
H = 4,0 %. H = 4,29 %.

Phloroglucinkondensation.

Hydrochlorid

des (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Methyl — 5 Oxy — 7 Keto — [1,4 Benzopyranol].



In eine lauwarme Lösung von 10 gr Phloroglucin und 20 gr 2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton in 60 gr Eisessig wird trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich rasch rot und erstarrt schon nach kurzer Zeit zu einem Brei von dunkelgelben Krystallen. Man stellt nun das Kondensationsprodukt einige Zeit in die Kälte, rührt es mit dem gleichen Volumen Äther durch und lässt abermals einige Zeit stehen. Alsdann saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und wäscht zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge mit Äther nach. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Um den Körper analysenrein zu erhalten, krystallisiert man ihn am besten aus Alkohol, dem eine geringe Menge starker Salzsäure zugesetzt wird, um.

Man erhält so lange, seidenglänzende dunkelgelbe Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Man wäscht sie zur Verdrängung des anhaftenden salzsauren Alkohols mit Äther und trocknet sie 1 Tag über Schwefelsäure.

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Hydrochlorid der Phloroglucinkondensation ähnlich wie die salzsauren Salze der Resorcin- und Pyrogallolkondensation, nur ist es schwerer löslich.

Beim Lösen zerfällt es ebenfalls zum Teil in Base und Säure; durch Säureüberschuss wird die Spaltung zurückgedrängt. In salzsäurehaltigem Wasser ist es schwer löslich, leicht in salzsäurehaltigem heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Äther. In Pyridin löst es sich mit braunroter Farbe. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe ohne Fluorescenz auf. Aus der wässerigen oder verdünnt alkoholischen Lösung fällt Natriumacetat die freie Base. In Natronlauge ist das Chlorid nur wenig mit roter Farbe löslich; kocht man es einige Zeit

mit starkem Alkali, so findet Sprengung des Moleküls statt. In Ammoniak ist es leicht mit dunkelroter Farbe löslich.

Beim Erhitzen färbt es sich langsam dunkler und schmilzt bei 218—219° unter Zersetzung.

0,1622 gr Subst. lieferten 0,0834 gr H_2O und 0,3429 gr CO_2.
0,2367 gr „ „ 0,0861 gr Ag Cl.

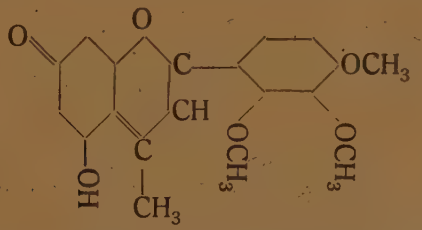
$$C_{19}\,H_{18}\,O_6 + H_2O + H\,Cl = 396{,}5.$$

Ber.: C = 57,51 %. Gef.: C = 57,66 %.
H = 5,34 %. H = 5,72 %.
Cl = 8,94 %. Cl = 8,99 %.

Berechnet für $C_{19}\,H_{18}\,O_6 + H\,Cl = 378{,}5$:
C = 60,24 %; H = 5,05 %.

Base

2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 Methyl — 5 Oxy — 7 Keto — [1,4 Benzopyranol].



1 gr Hydrochlorid wird mit Hilfe von wenig Salzsäure in zirka 2 Liter heissen Wassers gelöst und langsam mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt. Die Lösung trübt sich rasch und scheidet die Base in mikroskopisch kleinen braunroten Nädelchen ab.

Nach mehrtägigem Trocknen im Vacuumexsikkator enthält sie immer noch 1 Mol. Krystallwasser. In Wasser ist sie kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol, Eisessig und Pyridin, wenig in Benzol, nicht in Äther.

Im Röhrchen erhitzt erweicht sie bei 140—145° zu einer zähen Masse.

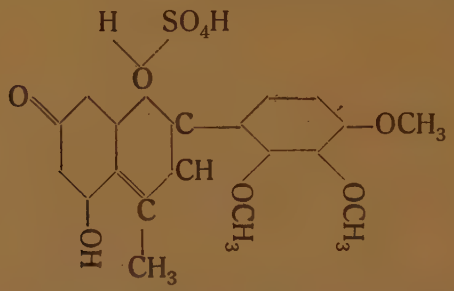
I. 0,1560 gr Subst. lieferten 0,0803 gr H_2O u. 0,3605 gr CO_2.
II. 0,1889 gr „ „ 0,0937 gr H_2O u. 0,4365 gr CO_2.

$C_{19}\ H_{18}\ O_6 + H_2O = 360.$

Ber.: C = 63,33 %. Gef.: C = 63,03 %; 63,02 %.
H = 5,55 %. H = 5,73 %; 5,55 %.

Sulfate

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl — 4 Methyl — 5 Oxy — 7 Keto — [1,4 Benzopyranol].



Durch zweimaliges Umkrystallisieren des Hydrochlorids aus 10 % Schwefelsäure enthaltendem Alkohol erhält man ein Sulfat in Form von orangegelben Nadeln, welche ein Molekül Alkohol enthalten. Zur Entfernung anhaftender Säure wird mit Äther gewaschen.

Das Sulfat ist schwerlöslich in kaltem Wasser und zeigt die bekannten Dissociationserscheinungen. Leichter löslich ist es in verdünnten heissen Säuren, Alkohol und Eisessig.

Der Schmelzpunkt liegt bei 216—217 °.

Der Alkoholgehalt wurde durch Erhitzen bei 100 ° bestimmt.

0,3039 gr Subst. lieferten 0,1469 gr $Ba\ SO_4$.
0,7729 gr „ verloren 0,0719 gr Alkohol.

$C_{19}\ H_{18}\ O_6 + C_2\ H_6O + H_2\ SO_4 = 486.$

Ber.: 20,16 % $H_2\ SO_4$. Gef.: 20,31 % $H_2\ SO_4$.
9,46 % Alkohol. 9,3 % Alkohol.

Durch Umkrystallisieren des Hydrochlorids aus 25 %-iger alkoholischer Schwefelsäure wurde ein Sulfat mit 2 Mol. Schwefelsäure gewonnen. Die anhaftende schwefelsaure Mutterlauge wurde durch Waschen mit Äther entfernt. Kleine orange gefärbte Nädelchen, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Sie schmelzen bei 155—156 ° zu einer roten Flüssigkeit.

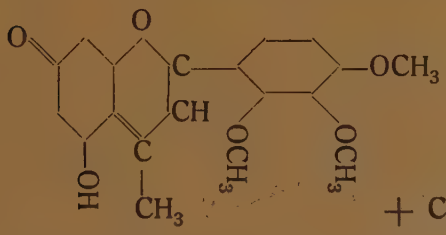
0,2348 gr Subst. lieferten 0,1993 gr $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_6 + 2\,H_2SO_4 = 538.$

Ber.: 36,43 % H_2SO_4. Gef.: 35,66 % H_2SO_4.

Pikrat

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 methyl — 5 oxy — 7 Keto — [1, 4 benzopyranol].



$+ C_6H_3N_3O_7.$

0,5 gr des Hydrochlorids wurde mit Hilfe von wenig Salzsäure in 500 cm^3 kochenden Wassers gelöst und zu der heissen Flüssigkeit eine Lösung von 0,5 gr Pikrinsäure in wenig Alkohol zugesetzt. Das Pikrat fällt sofort in feinen orangegelben Nädelchen ans. Um es analysenrein zu erhalten, krystallisiert man es aus ein wenig Pikrinsäure haltendem Alkohol um. Man erhält auf diese Weise schöne, orangegefärbte zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Sie sind leicht löslich in Pyridin, schwerer in Eisessig und Alkohol, kaum löslich in Äther und Benzol.

Im Schmelzröhrchen färbt sich das Pikrat von 100° an rot, bei 195° ist es nahezu schwarz und schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung.

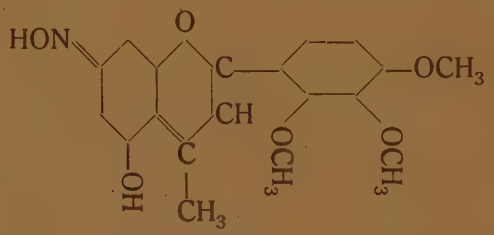
0,1765 gr Subst. lieferten 12 cm³ trockenen Stickstoff bei 19° C. und 727 mm Druck.

$C_{25}H_{21}O_{13}N_3 = 571.$

Ber.: 7,36% N. Gef.: 7,6% N.

Oxim

des 2 (2, 3, 4 Trimethoxyphenyl) — 4 methyl — 5 oxy — 7 Keto — [1, 4 benzopyranol].



4 gr Hydrochlorid und 0,8 gr Hydroxylaminchlorhydrat werden in 50 cm³ Alkohol gelöst und unter Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die anfänglich rotbraune Flüssigkeit wird bald heller. Wenn eine weitere Entfärbung nicht mehr beobactet wird, filtriert man vom Chlornatrium und überschüssigem Karbonat ab und verdünnt das Filtrat mit der mehrfachen Menge heissen Wassers. Es scheidet sich rasch ein gelber Körper ab; derselbe wird wieder in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und der Körper sodann durch Zusatz von heissem Wasser wieder zum Auskrystallisieren gebracht. Man erhält gelbliche, sechsseitige Blättchen; dieselben lieferten anfänglich fast 1% zu hohe Stickstoffwerte. Erst nach vielfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sank der Stickstoff-

gehalt. Die Krystalle waren wohl ausgebildet und erschienen einheitlich.

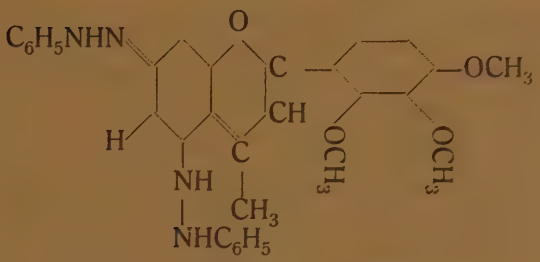
Sm. P. 132—136°

0,1736 gr Subst. lieferten 6,6 cm³ trockenen Stickstoff bei 21° C. und 731 mm Druck.

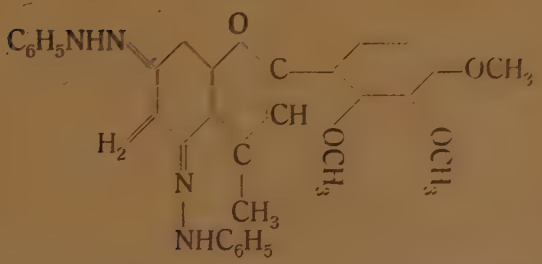
$C_{19}H_{19}O_6N = 357.$

Ber.: 3,9% N. Gef.: 4,2% N.

Phenylhydrazon der Phloroglucinkondensation.



oder



2 gr des salzsauren Salzes wurden in 30 cm³ Alkohol gelöst und unter Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin und überschüssigem Natriumbicarbonat einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich etwas heller; man filtriert in heisses Wasser ein und nutscht nach einigen Tagen die abgeschiedenen orangefarbenen Flocken ab.

Durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol erhält man wohlausgebildete nur noch schwach gefärbte

sechsseitige Blättchen, welche bei 113—114° schmelzen. Der Analyse zufolge haben 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. des Phloroglucinkörpers reagiert.

0,1393 gr Subst. lieferten 13 cm³ trockenen Stickstoff bei 11° C. und 731 mm Druck.

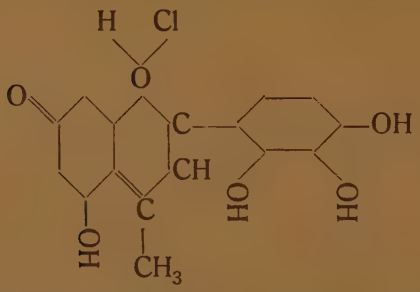
$C_{31}H_{31}O_4N_4 = 523.$

Ber.: 10,7% N. Gef.: 10,8% N.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_5N_2 = 432 = 6{,}48\%$ N.

Hydrochlorid

des 2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 methyl — 5 oxy — 7 Keto — [1, 4 benzopyranol].



3 gr des salzs. Kondensationsproduktes werden mit 25 cm³ conc. Salzsäure einen halben Tag im Einschlussrohr auf 150—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das entstandene Chlormethyl abgelassen und zur Vervollständigung der Entalkylierung nochmals erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wird mit salzsäurehaltigem Alkohol und Äther gewaschen und ist dann analysenrein. Es sind kleine, im auffallenden Lichte fleischrote Blättchen bis Nadeln, kaum löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig selbst in heissem Eisessig, leichter in Pyridin, unlöslich in Äther und den übrigen Solventien.

In heissem Alkohol ist der Körper leichter löslich unter Dissoziation; auf Zusatz von wenig Salzsäure kry-

stallisiert das salzsaure Salz wieder aus. Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen ihn leicht mit dunkelroter Farbe. Auf Zusatz von Essigsäure fällt die Base aus. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich das Salz langsam dunkler rot und schmilzt bei 288°.

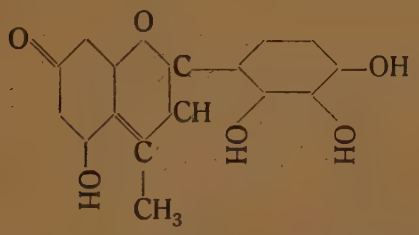
0,1705 gr Subst. lieferten 0,070 gr H_2O und 0,3394 gr CO_2.
0,2244 gr „ „ 0,0926 gr Ag Cl.

$$C_{16}H_{12}O_6 + H_2O + HCl = 354{,}5$$

Ber.: C = 54,16%.	Gef.: C = 54,29%.
H = 4,24%.	H = 4,57%.
Cl = 10,02%.	Cl = 10,20%.

Base

2 (2, 3, 4 Trioxyphenyl) — 4 methyl — 5 oxy — — 7 Keto — [1, 4 benzopyranol].



0,5 gr ihres salzsauren Salzes werden in wenig Ammoniak gelöst und mit 1 Ltr. kochend heissen Wassers verdünnt. Zur heissen Lösung setzt man langsam überschüssige heisse Essigsäure und erhitzt noch einige Zeit.

Auf diese Weise erhält man die Base in mikroskopisch kleinen Nädelchen von dunkelbraunroter Farbe und grünem Oberflächenschimmer. Arbeitet man nicht heiss genug, so erhält man die Base in amorphen schwer absaugbaren Flocken. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser und Eis-

essig, etwas leichter in Alkohol und Pyridin, unlöslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Alkali und Ammoniak.

Bei 300° ist sie noch nicht geschmolzen. Da die Analysen für einen 1 Mol. Krystallwasser haltenden Körper zu hohen Kohlenstoffgehalt ergaben, wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

0,1380 gr Subst. gaben 0,0513 gr H_2O und 0,3203 gr CO_2.

$C_{16}H_{12}O_2 = 300.$

Ber.: C = 64,0%. Gef.: C = 63,3 %.
H = 4,0%. H = 4,14%.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O = 318.$
C = 60,37%; H = 4,40%.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7—15
Allgemeiner Teil	16—27
Experimenteller Teil	28—29
2, 3, 4 Trimethoxybenzoylaceton	
Resorcincondensation	30—42
Pyrogallolcondensation	43—50
Phloroglucincondensation	51—60